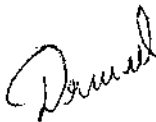


**ДЯГИЛЕВ Денис Владимирович**

**ВЛИЯНИЕ ИОНОВ  $\text{Ir}^{3+}$  И  $\text{Pd}^{2+}$  НА ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ИЗОМЕТРИЧЕСКИХ ГЕТЕРОФАЗНЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ  
ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА**

Специальность 02.00.04 - физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук



Кемерово 2003

Диссертация выполнена в Проблемной научно-исследовательской лаборатории спектроскопии твердого тела в Кемеровском государственном университете.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор,  
академик МАН ВШ

• *Сечкарев Борис Алексеевич;*

кандидат химических наук, доцент

*Титов Федор Вадимович*

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

*Кузнецов Леонид Леонидович;*

лауреат государственной премии,

доктор технических наук, профессор

*Москинов Виталий Алексеевич*

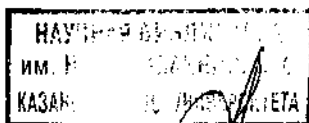
Ведущая организация: в/ч 33825, г. Москва.

Защита состоится 18 декабря 2003 года в 10-00 час. на заседании диссертационного совета Д 212.088.03 в Кемеровском государственном университете по адресу: 650043, г. Кемерово, ул. Красная 6.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кемеровского государственного университета.

Автореферат разослан "12" ноября 2003 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.088.03  
д.х.н., профессор



Сечкарев Б.А.

Актуальность проблемы. Несмотря на интенсивное развитие, особенно в последнее десятилетие, электронных средств записи оптической информации, галогенсеребряная фотография продолжает оставаться основным способом получения визуальных изображений в твердых копиях. Традиционные галогенсеребряные фотографические материалы постоянно совершенствуются и конкуренция с альтернативными способами записи информации в значительной степени стимулирует этот процесс. В связи с этим к физико-химическим свойствам микрокристаллов AgHal (далее МК), применяемых для изготовления фотографических материалов, предъявляют все более высокие требования.

Оптимизировать фотографический процесс в AgHal - фотоматериалах возможно путем использования новых типов эмульсионных МК, позволяющих повысить эффективность фотопроцесса за счет более эффективного использования энергии света, уменьшения рассеяния в эмульсионном слое, локализации скрытого изображения (СИ) и повышения эффективности процессов химико-фотографической обработки материалов.

Одним из способов оптимизации характеристик фотоматериала является введение в фотоэмульсию примесных ионов. Чаще всего в МК, чтобы управлять их фотографическими свойствами, внедряют ионы тяжелых металлов [1]. Фотопроцесс в таких МК имеет принципиальное отличие от процесса в обычных МК. Наличие ионов тяжелых металлов является причиной возникновения в МК примесных центров, которые являются акцепторами электронов или дырок. Это, в свою очередь, приводит к тому, что электроны и дырки, возникающие при экспонировании, захватываются на них и исключаются из процесса быстрой рекомбинации. Замедление процессов рекомбинации приводит к изменению кинетических параметров фотолиза AgHal, делая предпочтительными процессы образования центров скрытого изображения (ЦСИ) над процессами электронно-дырочной рекомбинации.

Другим способом оптимизации характеристик фотоматериалов является использование гетероконтактных МК. Использование гетероконтакта позволяет изменять основные физико-химические параметры МК, от которых зависят эффективность образования и концентрирования СИ, и, следовательно, светочувствительность эмульсионного слоя. Особое место среди таких систем занимают хлоридсодержащие МК. Хлорид серебра практически не поглощает свет в коротковолновой части видимого спектра (400-450нм). Поэтому для создания зелено- и красночувствительных слоев многослойных цветных фотоматериалов предпочтительно применять хлоридсодержащие фотоэмульсии. Кроме того,

время химико-фотографической обработки (ХФО) эмульсионных слоев, содержащих  $\text{AgCl}$ , существенно меньше из-за его высокой растворимости.

Несмотря на преобладание использования в технологии производства современных фотоматериалов плоских МК, изометрические МК так/же достаточно широко используются в фотопромышленности. Например, черно-белая фотопленка состоит из верхнего слоя с высокочувствительными плоскими МК и нижнего эмульсионного слоя, состоящего из изометрических МК, которые дают хорошее разрешение ( $>600\text{мм}^{-1}$ ). При изготовлении цветных негативных фотоматериалов также используется техника двойного слоя с применением изометрических МК. Таким приемом удастся достичь большей экспозиционной широты. Поэтому задача, связанная с улучшением характеристик изометрических МК представляется достаточно актуальной.

Таким образом, использование гетероконтактных систем различной структуры ("ядро-оболочка", эпитаксиальные), и МК, допированных ионами тяжелых металлов, позволяет решить множество задач по оптимизации различных стадий фотографического процесса и достигать новых эффектов, используемых для создания новых фотоматериалов специального назначения.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния допирующих ионов платиновых металлов на фотографические свойства изометрических МК и гетероконтактных систем на их основе, а также оптимизации различных стадий фотопроцесса в хлоридсодержащих гетероконтактных изометрических МК.

Цель работы: Провести систематическое исследование влияния ионов  $\text{Ir}^{3+}$  и  $\text{Pd}^{2+}$  на фотографические свойства изометрических МК  $\text{AgBr}$  различной огранки и эпитаксиальных систем на их основе. На основании полученных результатов разработать способ допирования эмульсионных микрокристаллов  $\text{AgHal}$ , позволяющий оптимизировать их фотографические свойства.

#### Научная новизна:

1. Исследованы процессы массовой кристаллизации изометрических гетероконтактных систем  $\text{AgBr}/\text{AgCl}$ . Установлены закономерности влияния параметров кристаллизационного процесса на структуру этих систем.
2. Проведено сравнительное исследование фотографических свойств хлоридсодержащих эпитаксиальных МК и МК типа ядро-оболочка. Установлено, что фотографические процессы в эпитаксиальных системах  $\text{AgBr}/\text{AgCl}$  проте-

кают более эффективно, что приводит к увеличению светочувствительности, по сравнению с изометрическими МК.

3. Изучено влияние примесных ионов  $\text{Ir}^{3+}$  и  $\text{Pd}^{2+}$  в изометрических МК AgBr на их сенситометрические характеристики. Показано влияние топографии и концентрации примесных ионов на фотографические характеристики МК различной огранки. Предложено объяснение этого эффекта.

4. На основании анализа полученных в работе результатов предложена схема допирования ионами  $\text{Ir}^{3+}$  и  $\text{Pd}^{2+}$  изометрических МК AgBr, позволяющая улучшить фотографические характеристики эмульсионных слоев на их основе, при одновременном снижении эффекта невзаимозаместимости.

#### **Защищаемые положения:**

1. Закономерности процесса массовой кристаллизации изометрических гетероконтактных систем AgBr/AgCl.

2. Влияние гетероконтакта AgBr/AgCl на фотографический процесс и сенситометрические характеристики МК.

3. Влияние примесных ионов  $\text{Ir}^{3+}$  и  $\text{Pd}^{2+}$  на сенситометрические характеристики изометрических МК AgBr. Условия допирования ионами  $\text{Ir}^{3+}$  и  $\text{Pd}^{2+}$  МК AgBr, обеспечивающие минимальное отклонение от закона взаимозаместимости.

#### **Практическая значимость:**

На основании результатов исследований разработан метод изготовления фотографических эмульсий с эпитаксиальными МК AgBr/AgCl. Предложен способ допирования изометрических МК AgBr ионами  $\text{Ir}^{3+}$  и  $\text{Pd}^{2+}$ , обеспечивающий увеличение светочувствительности и уменьшение отклонения от закона взаимозаместимости эмульсионных слоев. Полученные результаты могут быть использованы при создании фотографических материалов специального назначения.

**Основания для выполнения работы:** Работа выполнена в соответствии с планами НИР "Ероол", "Бирюза К", "Сереж", "Есаул", "Слюда" и по планам госбюджетных НИР (з/н № 8, ПНИЛ КемГУ) в период с 1999 - 2003 гг.

**Апробация работы** Основные результаты исследований докладывались и обсуждались на IX национальной конференции по росту кристаллов НКРК-

2000 (Москва, 2000), научно-практической конференции "Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий" (Томск, 2000), Международная конференция "Физико - химические процессы в неорганических материалах" (Кемерово, 2001), Международном симпозиуме «Фотография в XXI веке» (С-Петербург, 2002), X национальной конференции по росту кристаллов НКРК-2002. (Москва, 2002), XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003); 2-ой конференции молодых ученых «Материаловедение, технологии и экология в третьем тысячелетии», (Томск, 2003).

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 136 работ отечественных и зарубежных авторов. Содержит 105 страниц машинописного текста, 50 (а, б,...) рисунков и 16 таблиц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Первая глава** содержит обзор научно-технической и патентной литературы, посвященной способам совершенствования фотоматериалов на стадии синтеза эмульсионных МК.

В настоящее время существует два основных направления совершенствования фотоматериалов на основе МК AgHal в процессе кристаллизации. Это использование МК гетероконтактного типа различного строения и внедрение в МК примесных ионов металлов. Наиболее часто в качестве допантов выступают гексакоординированные комплексы металлов VIII группы периодической системы, в количествах от  $10^9$  до  $10^{-6}$  М/М Ag. Ионы этих металлов создают энергетические состояния в запрещенной зоне AgHal, которые могут являться ловушками фотоэлектронов из зоны проводимости. Наиболее интересен тот факт, что возможен процесс теплового возбуждения локализованных на этих ловушках электронов в зону проводимости AgHal. Такой процесс позволяет растянуть во времени электронную стадию формирования ЦСИ, особенно необходимого в случае коротких экспозиций. Многочисленные патентные и, в меньшей степени, научные публикации противоречивы относительно вопросов локализации и концентрации допантов и крайне незначительно затрагивают вопросы влияния огранки допированных МК на протекающие в них фотопроцессы.

Также, в литературном обзоре уделено внимание использованию гетероконтактных систем для оптимизации различных стадий фотографического процесса и изменения физико-химических свойств эмульсионных МК.

**Вторая глава** - методическая. Приведено описание лабораторной установки синтеза фотографических эмульсий, методов и методик проведения экс-

периментов и измерений. Приведены характеристики использованных в работе реактивов.

Синтез изометрических МК осуществлялся методом контролируемой двухструйной кристаллизации (КДК). Нарращивание оболочек проводилось как методом КДК, так и перекристаллизацией мелкозернистых эмульсий. Габитус и размеры синтезированных МК определяли по электронным микрофотографиям угольных реплик МК AgHal и турбидиметрическим методом.

Химическую сенсibilизацию (ХС) получаемых фотографических эмульсий проводили по общепринятой методике, заключающейся в выдерживании эмульсии при определенной температуре и перемешивании в присутствии специальных добавок - химических сенсibilизаторов.

Образцы экспонировали на сенситометре УКЭП - 1. Цветовая температура источника излучения — 5500 К, время экспозиции — от 0,004 до 400 сек.

Химико-фотографическую обработку сенситограмм осуществляли проявителем УП — 2 при температуре  $20 \pm 0.5$  °С.

Для построения сенситометрических кривых измеряли оптическую плотность почернения проявленных сенситограмм на денситометре ДП-1М.

Третья глава посвящена исследованию влияния ионов  $\text{Ir}^{3+}$  и  $\text{Pd}^{2+}$  на фотографические характеристики изометрических МК AgBr.

Соединение  $\text{K}_2\text{IrCl}_6$ , содержащее допирующие ионы, вводили в процессе кристаллизации МК (на различных стадиях роста) и в процессе химической сенсibilизации.

Допанты вводились в систему по следующим схемам:



Каждая эмульсия была подвергнута сернисто-золотой ХС по рецептуре, разработанной ранее, обеспечивающей оптимальные сенситометрические характеристики данной эмульсии без примесных ионов. В таблице 3.1. приведены сенситометрические характеристики эмульсионных слоев с МК AgBr, синтезированных по схемам I-III. Концентрация  $\text{Ir}^{3+}$  во всех случаях составляет  $10^*$  моль/моль Ag.

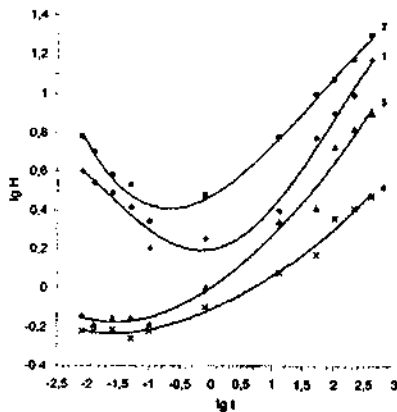
Сенситометрические характеристики эмульсионных слоев, содержащих МК AgBr, синтезированные по схемам I-III.

№	Порядок введения $\text{Ir}^{3+}$ в МК AgBr	Сенситометрические характеристики							
		$S_{\text{отн}}$		$D_{\text{max}}$		$D_0$		$\gamma$	
		{111}	{100}	{111}	{100}	{111}	{100}	{111}	{100}
1	недопированные	100	110	3	4	0,05	0,04	2,5	3,3
2	Сенсибилизация в присутствии $\text{Ir}^{3+}$	240	130	1,8	2,2	0,05	0,05	4	4,5
3	Схема I	50	80	1,8	3,4	0,03	0,04	2,5	3,4
4	Схема II	180	90	3,6	3,6	0,04	0,04	3	3,6
5	Схема III	170	270	3,8	4,9	0,04	0,04	3,5	4,2

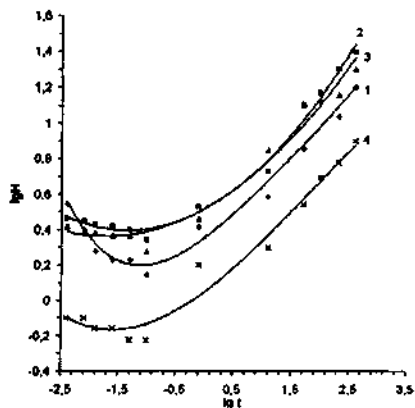
Сенситометрические испытания полученных образцов показали, что допирование эмульсионных МК по схеме I приводит к десенсибилизации слоя. Возможно, усиливается конкуренция между поверхностными и глубинными центрами светочувствительности, приводящая к снижению эффективности процесса образования скрытого изображения. Допирование по схемам II и III ведет к росту светочувствительности ( $S_{\text{отн}}$  в 1,7 раза) и максимальной оптической плотности ( $D_{\text{max}}$  в 1,3 раза) для МК октаэдрической огранки, а для МК кубической огранки введение допанта по схеме II приводит к десенсибилизации. Наибольший прирост светочувствительности достигается при допировании МК {100} по схеме III ( $S_{\text{отн}}$  возрастает в 2,7 раза) и введении иридия в МК AgBr {111} при химическом созревании ( $S_{\text{отн}}$  возрастает в 2,4 раза), однако, максимальная оптическая плотность при этом существенно снижается. Возможно, это связано с тем, что в процессе сенсибилизации в присутствии ионов иридия изменяется число и размер центров сернисто-золотой сенсибилизации, что приводит к оптимизации образования центров проявления.

Практический интерес представляет оценка влияния глубины залегания центров  $\text{Ir}^{3+}$  на невязимозаместимость. На рис. 3.1 представлены изоопакти фотографических слоев, содержащих МК AgBr, синтезированные по схемам I-III.





а



б

Рис. 3.1. Изопаки ( $D = 1$ ) фотографических слоев, содержащих МК AgBr: (а) {111}; (б) {100} допированные Ir(III) по схемам: 1 - недопированные, 2 - I, 3 - II, 4 - III.

При низких освещенностях выполняется условие Шварцшильда:

$$E t^P = \text{const}, \quad (3.1)$$

где величина  $P$  - показатель Шварцшильда.

Чем ближе к 1  $P$ , тем меньше отклонение от закона взаимозаместимости.

В таблице 3.2 приведены значения коэффициента Шварцшильда в области низких освещенностей ( $t > t_{\text{онт}}$ ) ( $t_{\text{онт}}$  - время экспонирования эмульсионного слоя, при котором требуется минимальная экспозиция, для получения опорной плотности) для эмульсионных слоев, содержащих МК различного габитуса, синтезированные по схемам I-III и синтезированные без допанта.

Таблица 3.2

Значения коэффициента Шварцшильда

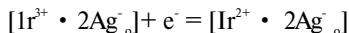
№	Способ допирования	$P$	
		{111}	{100}
1	Недопированные	0,5	0,65
2	По схеме I	0,65	0,6
3	По схеме II	0,6	0,6
4	По схеме III	0,8	0,7

Из представленных изоопак и таблицы видно, что наибольшая эффективность использования экспонирующего света (минимальная экспозиция для по-

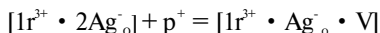
лучения опорной плотности) достигается при допировании МК AgBr как кубической так и октаэдрической огранок по схеме III, т.е. в том случае, когда примесные центры  $Ir^{3+}$  находятся ближе к поверхности, а отклонение от закона взаимозаменяемости минимально при допировании по схеме III в области  $t > t_{\text{опт}}$ , по схеме II и III для октаэдров и I – III для кубов в области  $t < t_{\text{опт}}$

Для объяснения действия допирующих ионов иридия необходимо привести основные реакции, протекающие на иридиевом центре:

1. Обратимый захват электрона иридиевым центром:



2. Обратимый захват дырки с образованием V центра:



В процессе образования ЦСИ принимают участие электроны, временно захваченные иридиевым центром, и исключенные, таким образом, из процессов рекомбинации. В результате регенерации (т.к. реакция 1 обратима) иридиевый центр снова может действовать как электронная ловушка.

При больших освещенностях иридиевые центры действуют как временные ловушки электронов, исключая процессы быстрой рекомбинации и захвата электронов на более мелких центрах чувствительности. В процессе образования ЦСИ принимают участие, как фотоэлектроны, так и электроны, временно захваченные иридиевым центром, и попавшие в зону проводимости тепловым возбуждением. При допировании МК AgBr по схемам I-III, эмульсионные слои, в области больших освещенностей имеют минимальное отклонение от взаимозаменяемости, за исключением введения  $Ir^{3+}$  вглубь МК AgBr {111}, так как присутствие иридия в этой области, возможно, приводит к необратимому захвату электронов, либо времени прошедшего с момента экспозиции до проявления (1 мин.) недостаточно для перегруппировки электронов. Возможен процесс образования в МК глубинных центров СИ, увеличение числа которых усиливает конкуренцию между поверхностными и глубинными центрами светочувствительности, что приводит к десенсибилизации эмульсионного слоя.

При малых освещенностях эффективность образования ЦСИ увеличивается для октаэдров при допировании по схемам II и III, а для кубов по схеме III. Причиной, скорее всего, является акцептирование дырок или по крайней мере части их катионными вакансиями, и таким образом, исключение последних из процессов рекомбинации и уменьшению вероятности окисления центров и предцентров СИ молекулярным бромом.

Для определения влияния концентрации допирующих ионов на фотосвойства эмульсионных слоев их вводимое при синтезе по схеме III количество варьировали в интервале от  $5 \cdot 10^9$  до  $5 \cdot 10^8$  моль/моль Ag. Установлено, что увеличение количества допанта для несенсибилизированных образцов приводит к росту максимальной оптической плотности и не оказывает сколько-либо заметного влияния на чувствительность и оптическую плотность вуали, тогда как при сенсибилизации оптимальной является концентрация  $\text{Ir}^{3+}$  -  $1 \cdot 10^8$  моль/моль Ag в МК AgBr октаэдрического и  $2 \cdot 10^{10}$  моль/моль Ag кубического габитуса, при этом возникают примесные центры, число которых является наиболее оптимальным с точки зрения процесса формирования скрытого изображения.

Возможно, неэффективность процессов образования ЦСИ при допировании МК вызвана недостатком времени, необходимым для полного релаксирования возбужденных электронов, находящихся в ловушках, созданных иридиевыми центрами. Исходя из этого были проведены эксперименты с проявлением образцов по прошествии некоторого времени после экспонирования (1, 30 мин., 1, 3, 6, 24 часа, 4 суток), так называемое отсроченное проявление. До проявления образцы хранились при комнатной температуре  $20 - 22^\circ\text{C}$ .

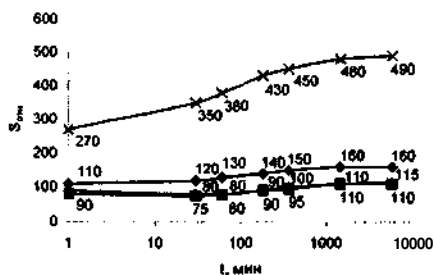


Рис.3.3. Зависимость светочувствительности от времени отсроченного проявления для эмульсионных слоев, содержащих МК AgBr {100}, недопированные - ♦ и допированные по схемам ■ - I, ▲ - II, × - III

Как видно из рис. 3.3, для эмульсионных слоев, содержащих допированные по схемам I-II МК кубической огранки, рост чувствительности незначителен: от 15 до 20 отн. ед. Для слоев содержащих МК, допированные по схеме III, наблюдается существенный рост чувствительности в течение 6 часов после экспозиции.

Таким образом, можно предположить, что при допировании МК AgBr увеличение чувствительности происходит благодаря двум параллельным процессам.

Один, из которых заключается в высвобождении электронов, захваченных ловушками, созданными иридиевыми центрами, второй - термическая перегруппировка ЦСИ. Расстояние от поверхности МК до иридиевых центров влияет как на вероятность участия электронов, высвободившихся из ловушек,

созданных примесными ионами, так и на ЦСИ, которые, в случае допирования  $\text{I}^{3+}$  подповерхностной области, возможно, имеют другое распределение по размерам, что было показано на МК  $\text{AgCl}$  [2]. Изменение же концентрации допирующих ионов ( $\text{C} = \text{O}, 5\text{-Ю}^9, 10^{18}$  моль  $\text{I}^{\text{г}}/\text{моль Ag}$ ) в подповерхностном слое приводит к увеличению светочувствительности (ПО, 250, 270 отн. ед. соответственно) и увеличению прироста светочувствительности при отсроченном проявлении ( $\Delta\text{S} = 50, 140, 220$  ед. соответственно). Увеличение концентрации ионов донанта, часть из которых в процессе встраивания в решетку  $\text{AgBr}$  может образовывать аквакомплексы, которые, по мнению [3] создают более глубокие ловушки, увеличивает число электронов, высвободившихся из примесного центра тепловым возбуждением спустя длительное время (более 1 часа).

При использовании в качестве допанта ионов  $\text{Pd}^{2+}$ , соль палладия  $\text{K}_2\text{PdBr}_4$ , вводили в процессе кристаллизации по той же схеме, что и соль иридия в концентрации  $10^{15}$  моль/моль  $\text{Ag}$ . В процессе ХС концентрация ионов  $\text{Pd}^{2+}$  варьировалась от  $10^{-4}$  до  $10^{-7}$  моль/моль  $\text{Ag}$ . В таблице 3.3 приведены сенситометрические характеристики эмульсионных слоев с МК  $\text{AgBr}$ , синтезированные по схемам I-III.

Таблица 3.3

Сенситометрические характеристики эмульсионных слоев, содержащих МК  $\text{AgBr}$ , синтезированные по схемам I-III

№	Порядок введения $\text{Pd}^{2+}$ в МК $\text{AgBr}$	Сенситометрические характеристики							
		$\text{S}_{\text{отн}}$		$\text{D}_{\text{max}}$		$\text{D}_0$		$\gamma$	
		{111}	{100}	{111}	{100}	{111}	{100}	{111}	{100}
1	недопированные	100	110	2,8	3	0,05	0,04	2,5	3,3
2	Сенсибилизация в присутствии $\text{Pd}^{2+}$	220	200	3,5	4,2	0,05	0,05	4	4,5
3	Схема I	120	120	2,5	3	0,04	0,03	2	4
4	Схема II	120	100	1,8	2,6	0,04	0,02	2	3,8
5	Схема III	50	80	1,5	2,4	0,04	0,02	1,5	3,8

Наибольший прирост светочувствительности при введении ионов палладия в МК  $\text{AgBr}$  октаэдрической и кубической огранок достигается при ХС ( $\text{S}_{\text{отн}}$  увеличивается в 2 раза). Для МК кубической огранки оптимальной является концентрация  $\text{Pd}^{2+} - 10^{-6}$  моль/моль  $\text{Ag}$ , октаэдрической -  $10^{-5}$  моль/моль  $\text{Ag}$ .

Известно, что палладий обладает очень высокой каталитической активностью, поэтому включение в состав центров созданных сернисто-золотой сенсибилизацией, сообщает им повышенную способность к проявлению. Кроме того,

у палладия способность образовывать комплексы с желатиной выше, чем у золота это приводит к высвобождению дополнительного количества золота.

**Четвертая глава** посвящена исследованию кристаллизации и фотографических свойств МК AgBr/AgCl гетероконтактного типа. В качестве субстрата использовали МК AgBr кубической и октаэдрической огранок. Оболочка наращивалась методами КДК и перекристаллизации особомелкозернистых эмульсий. В процессе кристаллизации варьировали  $pCl$  от 1 до 3 и температуру в интервале 40 - 60°C. При значении  $pCl = 1$  кристаллизация AgCl происходит на углах ядерных кубических МК AgBr (рис 4.1 а). Как видно из микрофотографии, начальной стадией эпитаксиального роста является формирование на углу субстрата микрообразования фазы AgCl в виде продолжения роста углов субстрата. Причиной образования эпитаксов, в этом случае, является повышенная поверхностная активность углов МК, на которых и начинается осаждение хлорида серебра.



Рис. 4.1. Электронная микрофотография угольных реплик МК AgBr: (а) на первой стадии формирования угловых эпитаксов AgCl; (б) на стадии формирования собственных гранией  $\{100\}$  эпитаксов AgCl ( $pCl=1$ ,  $T=45^\circ C$ )

Следующая стадия заключается в формировании собственной огранки  $\{100\}$  эпитаксиальных наростов (рис 4.1 б). Дальнейшая подача растворов реагентов приводит к росту эпитаксов, без образования новой фазы (рис 4.2).

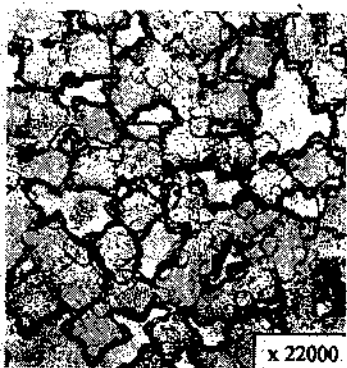


Рис. 4.2. Электронная микрофотография угольных реплик МК AgBr с угловыми эпитаксами AgCl ( $pCl=1$ ,  $T=45^\circ\text{C}$ , отношение масс AgBr:AgCl=2:1)

В случае подачи реагентов при кристаллизации со скоростями ниже критической наблюдается распределение эпитаксов по размерам (рис.4.3 а), что, скорее всего, вызвано процессами рекристаллизации, протекающими параллельно основному процессу кристаллизации.

Выдерживание эмульсий содержащих эпитаксиальные МК (рис. 4.2) при температуре  $50^\circ\text{C}$  (например в процессе ХС) приводит к рекристаллизации с образованием твердого раствора.

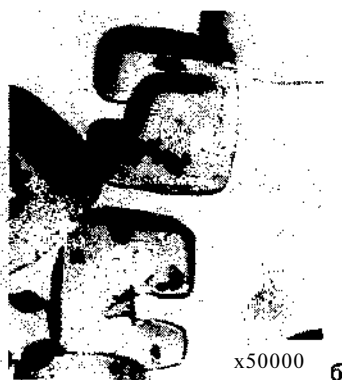
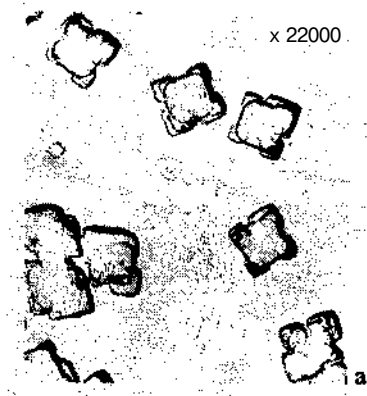


Рис. 4.3. Электронная микрофотография угольных реплик МК AgBr с угловыми эпитаксами AgCl: ( $pCl=1$ ,  $T=45^\circ\text{C}$ ) (а), после 10 мин ФС при  $T=50^\circ\text{C}$ ,  $pCl=1$ ) (б)

Проведенные нами эксперименты показали, что процесс рекристаллизации в эпитаксиальной системе AgBr/AgCl протекает достаточно быстро, в течение 10 мин, и приводит к травлению одной или нескольких плоскостей субстрата в случае симметричного расположения эпитаксов (рис. 4.3 б). Эмульсионный слой на основе таких МК имеет высокую оптическую плотность вуали ( $Do = 0,8$ ) и эффект соляризации в области больших экспозиций.

Кристаллизация при  $pCl = 2$  приводит к формированию на МК AgBr  $\{100\}$  областей наплыва фазы AgCl по всей поверхности, с дальнейшим пере-

•срыванием этих областей до формирования кубической монотолщинной оболочки ( $C_v = 20\%$ ) (рис. 4.4).



Рис. 4.4. Электронная микрофотография угольных реплик МК AgBr/AgCl, полученных методом КДК ( $pCl=2$ ,  $T=45^\circ\text{C}$ , отношение масс AgBr/AgCl = 1:1)

Изменение при этом температуры влияет на коэффициент вариации МК по размерам ( $C_v$ ). Оптимальная температура кристаллизации, при которой наблюдается максимальная монодисперсность МК, равна  $45^\circ\text{C}$ . При меньшей температуре, кроме процесса кристаллизации оболочки происходит образование мелкой фазы AgCl и ее дальнейший рост. При температуре более  $45^\circ\text{C}$  начинается усиление растворения МК бромида серебра, за счет которого происходит округление граней и слипание МК.

Столь значительное влияние температуры на процесс кристаллизации объясняется сильной зависимостью растворимости AgCl от температуры [4].

При кристаллизации при  $pCl = 3$  происходит образование мелкодисперсных МК AgCl, которые затем коалесцируют по граням ядровых МК с дальнейшей рекристаллизацией.

При кристаллизации хлорида серебра методом КДК на октаэдрические ядра при  $pCl = 3$  наблюдается эпитаксиальный рост на участках сопряженных с углами МК. Дальнейшее увеличение кристаллизационной массы AgCl приводит к постепенной трансформации октаэдрических МК AgBr в МК кубического габитуса смешанного хлорбромидного состава.

Также было проведено исследование процесса формирования AgCl-оболочки на МК AgBr кубической и октаэдрической огранки методом перекристаллизации ОМЗЭ. Перекристаллизацию смеси ядровой эмульсии и ОМЗЭ проводили при  $T = 50^\circ\text{C}$ , значение  $pCl$  варьировали от 1 до 3.

При проведении процесса перекристаллизации при  $pCl = 1$  уже после 10 минут физического созревания (ФС) образовались агломераты AgCl, которые при дальнейшем ФС продолжали рост. Возможна также перекристаллизация ядровой и мелкозернистой эмульсий с образованием гомогенных МК сложного состава AgBr(Cl).

При значении  $pCl = 2-3$  происходит формирование равномерной оболочки. Причем перекристаллизация завершается в течение первых 10 мин. Из-за высокой растворимости  $AgCl$  ( $pK_{np} = 9,8$ ) процессы перекристаллизации протекают значительно быстрее, чем в  $AgBr$ . МК, полученные таким способом имеют  $C_v$  около 45%.

Учитывая результаты влияния примесных ионов  $Ir^{3+}$  на фотографические свойства изометрических МК  $AgBr$ , представляет интерес установить их возможное влияние на отклонение от закона взаимозаместимости эмульсионных слоев с эпитаксиальными системами  $AgBr/AgCl$ .

Допирование осуществлялось по схеме III в процессе синтеза ядровых МК. Эпитаксы наращивались методом КДК, в условиях  $pCl = 2$ ,  $T=45^\circ C$ . После ХС образцы экспонировались при различном времени и проявлялись.

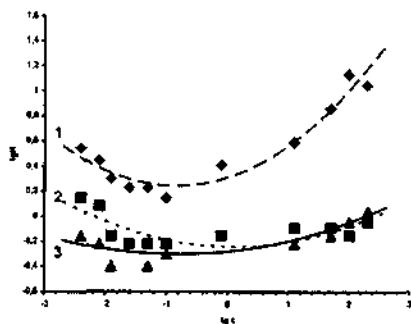


Рис. 4.4. Изопаки (по  $D = 0,5$ ) фотографических слоев, содержащих МК:

- 1 -  $AgBr \{100\}$ ,
- 2 - эпитаксиального типа  $AgBr/AgCl$ ,
- 3 - эпитаксиального типа  $AgBr/AgCl$  допированные  $Ir^{3+}$

Из представленных на рис. 4.4 изоопаки видно общее смещение кривой в область меньших экспозиций для эмульсионных слоев, содержащих эпитаксиальные системы, по сравнению с кубическими МК  $AgBr$ . Чувствительность в этом случае увеличивается с 10 до 50 ед. при прочих равных условиях, что, скорее всего, определяется снижением эффективности процессов рекомбинации фотоиндуцированных носителей зарядов, благодаря пространственному разделению дырок и электронов в зоне гетероконтакта.

Наращивание эпитаксов на субстрат  $AgBr \{100\}$  приводит к уменьшению наклона изопаки при больших выдержках по сравнению с эмульсионными слоями содержащими МК  $AgBr \{100\}$ .

Возможно, область гетероконтакта служит эффективным центром концентрирования продуктов фотолиза, исключая или замедляя процессы термического распада мельчайших частиц фотолитического серебра атомарно-молекулярной дисперсности. Введение допанта по описанной схеме, как и в случае введения под поверхность изометрических МК изменяет наклон изопаки в области коротких экспозиций, делая процесс образования ЦСИ преоблада-



дающим над процессами деконцентрирования продуктов фотолиза и рекомбинации фотоиндуцированных носителей зарядов.

Также химически сенсibilизированные МК AgBr и  $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$  заращивались оболочкой AgCl методом КДК при условиях, установленных в экспериментах по кристаллизации, и проводилось наращивание оболочки на несенсибилизированные ядровые МК AgBr и  $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$ , с последующей сенсibilизацией оболочки тем же методом. Полученные эмульсии поливались на подложку и высушивались. Образцы эмульсий экспонировались и проявлялись в поверхностном и глубинном проявителях. На рис. 4.5. Представлены характеристические кривые для полученных эмульсионных слоев.

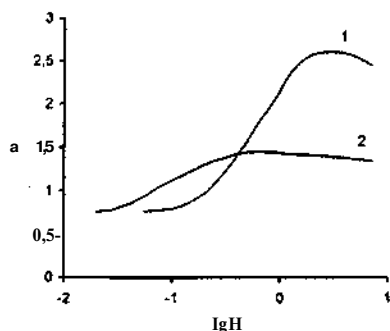


Рис.4.5. Характеристические кривые:  
1 - эмульсии "ядро-оболочка"  $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}/\text{AgCl}$  при проявлении в поверхностном проявителе (время проявления - 4 мин.);  
2 - эмульсии "ядро-оболочка"  $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}/\text{AgCl}$  с глубинными центрами светочувствительности (глубинное проявление, время проявления - 4 мин.)

Вследствие высокой растворимости AgCl существенно сокращается время ХФО эмульсионных слоев, оптимальным является проявление в течение 4 мин. Основные результаты исследования фотографических свойств представлены в таблице 4.1. При наращивании оболочки на ХС ядровую эмульсию наблюдается эффект десенсибилизации. Уровень глубинной светочувствительности резко падает по сравнению с исходной светочувствительностью ядровой эмульсии, при одновременном повышении уровня оптической плотности вуали.

Таблица 4.1  
Основные сенситометрические характеристики эмульсионных слоев на основе гетерофазных МК AgBr/AgCl

МК	Сенситометрические характеристики			
	$S_{0,85}$	$D_0$	$D_{\max}$	$\gamma$
AgBr{100}	10	0,04	5,11	4,5
ХС AgBr {100}, эпитаксы AgCl	50	0,12	3,5	2,4
ХС AgBr {100} + $\text{Ir}^{3+}$ , эпитаксы AgCl	50	0,11	4,27	2,5
ХС AgBr {100}, оболочка AgCl	$S_{0,2}=18$	0,75	1,45	0,7
AgBr {100}, ХС оболочка AgCl	22	0,77	2,6	1,5

При проявлении эмульсионных слоев в глубинном проявителе наблюдается значительный рост оптической плотности вуали. Скорее всего, это связано с присутствием ионов  $\text{Ag}^+$ , которые образуются в процессе растворения оболочки МК растворителем галогенида серебра, содержащимся в глубинном проявителе. Присутствие растворенного  $\text{AgI}$  приводит к началу физического проявления МК, которое ведет к отложению компактного серебра вместо нитевидного. Эффект соляризации при больших экспозициях при поверхностном проявлении эмульсионных слоев с МК "ядро-оболочка"  $\text{AgBr(I)}/\text{AgCl}$  с поверхностными центрами светочувствительности, очевидно, вызван усилением процессов рекомбинации на границе раздела фаз, которые являются источником неэффективности образования СИ.

Из представленных результатов видно значительное (в 5 раз) увеличение светочувствительности эпитаксиальных систем и более чем в 2 раза МК "ядро-оболочка" с ХС хлоридной оболочкой, с одновременным уменьшением коэффициента контрастности и максимальной оптической плотности.

Если две фазы, приведенные в эпитаксиальный контакт, имеют различия в структуре решетки, то достаточное число дислокаций образуется вдоль границы эпитаксии. Эти дислокации могут служить центрами образования СИ, т.к. известно, что такие кристаллические дефекты имеют способность заряжаться положительно и возможно служат ловушками для электронов. Кроме того, происходит снижение эффективности процесса рекомбинации, т.к. происходит пространственное разделение фотоэлектронов и дырок. Т.к. собственная чувствительность у  $\text{AgCl}$  сдвинута к ультрафиолетовой области относительно спектральной чувствительности  $\text{AgBr}$ , то поглощение излучения оболочкой и эпитаксами существенно не влияет на эффективность захвата квантов излучения ядовыми МК  $\text{AgBr}$ .

### Основные результаты и выводы.

1. Установлено, что допирование ионами  $\text{Ir}^{3+}$  приповерхностного слоя МК  $\text{AgBr}$  октаэдрического  $\{111\}$  и кубического  $\{100\}$  габитуса приводит к увеличению их светочувствительности и обеспечивает минимальное отклонение от закона взаимозаместимости.

2. Найдена оптимальная концентрация допирующих ионов  $\text{Ir}^{3+}$ , позволяющая повысить светочувствительность эмульсионных слоев на основе октаэдрических МК  $\text{AgBr}$  в 1,7 раза, а кубических в 2,4 раза, по сравнению с недо-

пированными МК. При этом максимальная оптическая плотность проявленного изображения возрастает в 1,3 и 1,6 раза, соответственно, при одновременном снижении эффекта невзаимозаменяемости.

3. Установлено, что введение ионов  $\text{Pd}^{2+}$  (в концентрации  $10^{-6}$  моль/моль Ag для МК AgBr кубического {100} и  $10^{-5}$  моль/моль Ag октаэдрического {111} габитуса) на стадии химической сенсibilизации приводит к улучшению сенситометрических характеристик эмульсионных слоев на их основе.

4. На основе проведенного систематического исследования сокристаллизации хлорида и бромида (бромиодида) серебра установлены оптимальные условия кристаллизации монокристаллических оболочек AgCl на МК AgBr и оптимальные условия роста эпитаксиальных оболочек AgCl на МК  $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ . Определена критическая скорость подачи растворов реагентов при наращивании AgCl - оболочки методом КДК.

5. Показано, что светочувствительность эпитаксиальных систем AgBr/AgCl в 5 раз и систем "ядро-оболочка" более чем в 2 раза выше, по сравнению с МК AgBr. Установлено, что допирование ионами  $\text{I}^{3+}$  субстрата AgBr приводит к снижению отклонения от закона взаимозаменяемости для эпитаксиальных систем.

#### Список литературы

1. Gahler, S. Metallionen in photographischen Silberhalogenids systemen. / S. Gahler, G. Roewer, E. Berndt // Journal of Information on Recording Materials. 1986. P. 427-431.
2. Masanobu, M. IS&T/SPSTJ International Symposium on Silver Halide Imaging: "Silver Halide in a New Millennium" / M Masanobu, M. Shuji, K. Koichiro // Canada. Sante-Abele, 2000. P. 219-220.
3. Eachus, R. S. The Role of Ionic Defects in the Radiation Physics of the Silver Halides and their Exploitation in Photography / R.S. Eachus, M.T. Olm // Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat. 18. 1989. P. 297-313.
4. Джеймс Т. Теория фотографического процесса. Ленинград, 1980. С. 140.

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

1. Дягилев, Д. В. Кристаллизация гетероконтактных микрокристаллов AgBr/AgCl / Б. А. Сечкарев, Л. В. Сотникова, Ф. В. Титов, М. А. Рябова, Игнатъева Т.А., Дягилев Д.В., Утехин А.Н. // Тезисы IX национальной конференции по росту кристаллов НКРК-2000. М., 2000. С. 392.

2. Дягилев, Д. В. Кристаллизация и фотографические свойства гетероконтактных микрокристаллов AgBr/AgCl / Л. В. Сотникова, Ф. В. Титов, М. И. Рябова, Т. А. Игнатьева, Д. В. Дягилев // Материалы научно-практической конференции "Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий", 2000. Томск, 2000. Т. 1, С. 142-146.

3. Дягилев, Д. В. Новое поколение материалов для регистрации оптической информации на основе галогенсеребряных микрокристаллов гетероконтактного типа / Б. А. Сечкарев, Л. В. Сотникова, Ф. В. Титов, Т. А. Ларичев, М. А. Рябова, Т. А. Игнатьева, Д. В. Дягилев, А. Н. Утехин, А. А. Кольмиллер // Тезисы Междунар. конф. "Физико-химические процессы в неорганических материалах". Кемерово, 2001. Ч. 1, С. 207.

4. Дягилев, Д. В. Кристаллизация и фотосвойства гетероконтактных микрокристаллов AgBr/AgCl / Б. А. Сечкарев, Л. В. Сотникова, Ф. В. Титов, Д. В. Дягилев, А. Н. Утехин // Сборник докладов на Международном симпозиуме «Фотография в XXI веке». СПб, 2002. С. 56-58.

5. Дягилев, Д. В. Фотосвойства гетерофазных таблитчатых микрокристаллов AgHal допированных ионами тяжелых металлов / Б. А. Сечкарев, Л. В. Сотникова, Ф. В. Титов, Т. А. Ларичев, Е. В. Дюдяева, Д. В. Дягилев, А. Н. Утехин, О. А. Артемьева // Сборник докладов на Международном симпозиуме «Фотография в XXI веке». СПб, 2002., С. 34.

6. Дягилев, Д. В. Особенности формирования гетерофазных микрокристаллов AgBr/AgCl в ходе массовой кристаллизации / Б. А. Сечкарев, Л. В. Сотникова, Ф. В. Титов, Д. В. Дягилев, А. Н. Утехин // Тезисы докладов X национальной конференции по росту кристаллов. М., 2002. С. 536.

7. Дягилев, Д. В. Кристаллизация и фотографические свойства изометрических микрокристаллов AgBr/AgCl гетероконтактного типа / Б. А. Сечкарев, Л. В. Сотникова, Ф. В. Титов, Д. В. Дягилев // Журн. научн. и прикл. фотогр. 2003. Т. 48. № 5. С. 73-77.

8. Дягилев, Д. В. Допирование ионами тяжелых металлов эмульсионных микрокристаллов AgHal / Б. А. Сечкарев, Д. В. Дягилев, Ф. В. Титов, Л. В. Сотникова, К. А. Бодак // Тезисы докладов XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Казань, 2003. С. 296.

9. Дягилев, Д. В. Допирование ионами иридия эмульсионных микрокристаллов AgHal / Б. А. Сечкарев, Д. В. Дягилев, Ф. В. Титов, К. А. Бодак, А. А. Владимиров // Журн. научн. и прикл. фотогр. 2003. Т. 48. № 6.

Ю.Дягилев, Д. В. Допирование ионами Pt(IV), Pd(II), Ir(III) эмульсионных микрокристаллов AgHal / Д. В. Дягилев, Б. А. Сечкарев, Л. В. Сотникова, Ф. В. Титов, К. А. Бодак, А. А. Владимиров // Тезисы докладов II конференции молодых ученых "Материаловедение, технологии и экология в третьем тысячелетии". Томск, 2003.

Подписано к печати 11.11.2003. Формат 60x84  $\frac{1}{16}$ . Бумага офсетная. № 1. Печать офсетная.

Печ. л. 1,25. Тираж 100 экз. Заказ № 148/1022

Кемеровский государственный университет.

650043, Кемерово, ул. Красная, 6.

Отпечатано в типографии издательства "Кузбассвуиздат".

650043, Кемерово, ул. Ермака, 7.